

Diagrammes potentiel-pH

Sommaire

I Construction et lecture des diagrammes	2
I/A Présentation	2
I/B Remplissage des espèces	3
I/C Position des frontières	4
II Utilisation des diagrammes $E - pH$	5
II/A Sens spontané de réaction	5
II/B Stabilité d'une espèce dans l'eau	5
II/C Cas particuliers des dismutations	6

Capacités exigibles

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ☐ Identifier les différents domaines d'un diagramme fourni associés à des espèces chimiques données. ☐ Déterminer la valeur de la pente d'une frontière dans un diagramme potentiel-pH. ☐ Justifier la position d'une frontière verticale. ☐ Déterminer la valeur d'une constante (pK_A, pK_s ou E°) à partir d'un diagramme fourni. | <ul style="list-style-type: none"> ☐ Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagrammes. ☐ Prévoir la stabilité des espèces dans l'eau. ☐ Prévoir une dismutation ou médimutation en fonction du pH du milieu. ☐ Confronter les prévisions à des données expérimentales et interpréter d'éventuels écarts en termes cinétiques. |
|---|--|

L'essentiel

Définitions

- ☐ TM7.1 : Diagramme potentiel-pH 2

Propriétés

- ☐ TM7.1 : Stabilité dans l'eau 6

Applications

- ☐ TM7.1 : Tracé du diagramme de l'eau 2
- ☐ TM7.2 : Placement des espèces du fer 3
- ☐ TM7.3 : Placement des frontières du fer 4

Remarques

- ☐ TM7.1 : Solides hydroxydes 4

Exemples

- ☐ TM7.1 : Diagramme $E - pH$ de l'aluminium . . . 2
- ☐ TM7.2 : Dis- et médiutation de l'iode 6

Points importants

- ☐ TM7.1 : Frontières d'un diagramme $E - pH$. . . 2
- ☐ TM7.2 : Placer les espèces 3
- ☐ TM7.3 : Placer les frontières 4
- ☐ TM7.4 : Sens spontané de réaction 5

Erreurs communes

- ☐ TM7.1 : Stabilité et cinétique 6

I Construction et lecture des diagrammes

I/A Présentation

Définition TM7.1 : Diagramme potentiel-pH

Une espèce chimique conjuguée à d'autres espèces *via* plusieurs couples acido-basiques et rédox possède des domaines représentables en fonction du **potentiel** (en ordonnée) et du **pH** (en abscisse).

Exemple TM7.1 : Diagramme $E - \text{pH}$ de l'aluminium

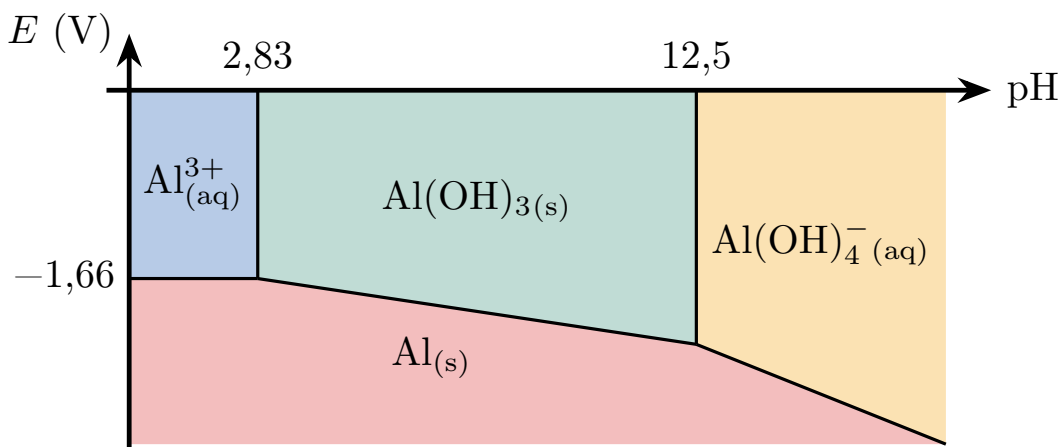


FIGURE TM7.1 – Diagramme $E - \text{pH}$ de l'aluminium.

On a bien besoin de la donnée combinée du pH et du potentiel pour déterminer quelle forme domine.

Important TM7.1 : Frontières d'un diagramme $E - \text{pH}$

On distingue trois types de frontières sur l'exemple précédent :

- ◇ **Frontière horizontale** : sépare un couple purement rédox, donc de n.o. différents.
- ◇ **Frontière verticale** : sépare un couple purement acide-base, donc de même n.o.
- ◇ **Frontière inclinée** : sépare un couple à la fois rédox et AB.

Ainsi, on trouvera qualitativement les espèces en fonction du pH et du potentiel telles que :

- ◇ **Bas pH** = acide ; **haut pH** = base.
- ◇ **Bas E** = réducteur ; **haut E** = oxydant.

♥ Application TM7.1 : Tracé du diagramme de l'eau

Tracer le diagramme $E - \text{pH}$ de l'eau.

On prendra comme convention de tracé $p_t = p^\circ$.

$$E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = E_1^\circ = 1,23 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0,00 \text{ V.}$$

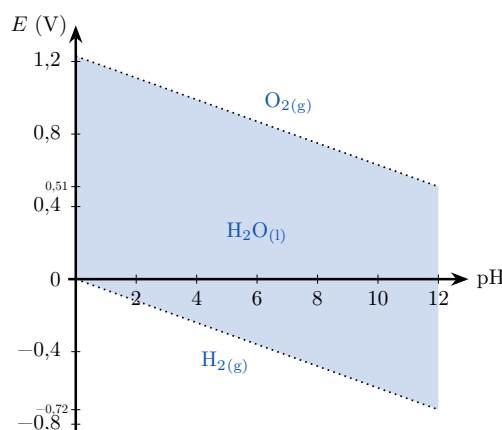


FIGURE TM7.2 – $E - \text{pH}$ de l'eau.

◇ $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$:

$$\begin{aligned}
 2H_2O_{(l)} &= O_{2(g)} + 4H_{(aq)}^+ + 4e^- \\
 \Rightarrow E_1 &= E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[H^+]^4 p_{O_2}}{c^{\circ 4} p^\circ}\right) \\
 \Leftrightarrow E_1 &= E_1^\circ - 0,06pH + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ}\right) \\
 \Rightarrow E_{\text{front}} &= E_1^\circ - 0,06pH + \underbrace{\frac{0,06}{4} \log\left(\frac{p_t}{p^\circ}\right)}_{=0} \\
 \Leftrightarrow E_{\text{front}} &= 1,23 - 0,06pH
 \end{aligned}$$

◇ $H_2O_{(l)}/H_2(g)$:

$$\begin{aligned}
 H_{2(g)} &= 2H_{(aq)}^+ + 2e^- \\
 \Rightarrow E_2 &= E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[H^+]^2 p^\circ}{c^{\circ 2} p_{H_2}}\right) \\
 \Leftrightarrow E_2 &= E_2^\circ - 0,06pH + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{p^\circ}{p_{H_2}}\right) \\
 \Rightarrow E_{\text{front}} &= E_2^\circ - 0,06pH + \underbrace{\frac{0,06}{2} \log\left(\frac{p^\circ}{p_t}\right)}_{=0} \\
 \Leftrightarrow E_{\text{front}} &= -0,06pH
 \end{aligned}$$

I/B Remplissage des espèces

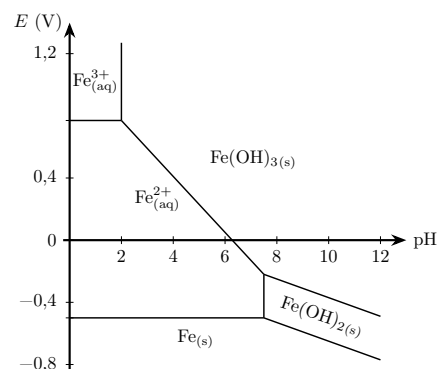
Important TM7.2 : Placer les espèces

- Déterminer les **n.o. de l'élément** dans chacune des espèces données ;
- Déterminer le caractère **acide ou basique** de chaque espèce de **même n.o.** ;
- Tracer un diagramme simplifié sans frontière inclinée, aussi appelé **diagramme de situation**, avec :
 - Le **n.o. en ordonnée** : on met les **réducteurs en bas**, les **oxydants en haut** ;
 - Le **pH en abscisse** : on met les **acides à gauche**, les **bases à droite**.

Application TM7.2 : Placement des espèces du fer

On donne l'allure du diagramme du fer ci-contre.

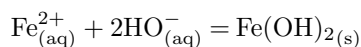
Les espèces à placer sont $Fe_{(s)}$, $Fe_{(aq)}^{2+}$, $Fe_{(aq)}^{3+}$, $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$.



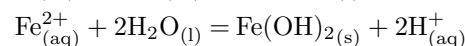
1	N.o. :	$Fe_{(s)}$	$Fe_{(aq)}^{2+}$	$Fe_{(aq)}^{3+}$	$Fe(OH)_{2(s)}$	$Fe(OH)_{3(s)}$
		0	+II	+III	+II	+III

2 Espèces basiques :

n.o.(Fe) = +II :

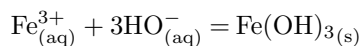


$\Leftrightarrow$

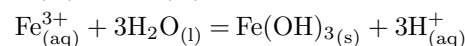


couple $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$

n.o.(Fe) = +III :

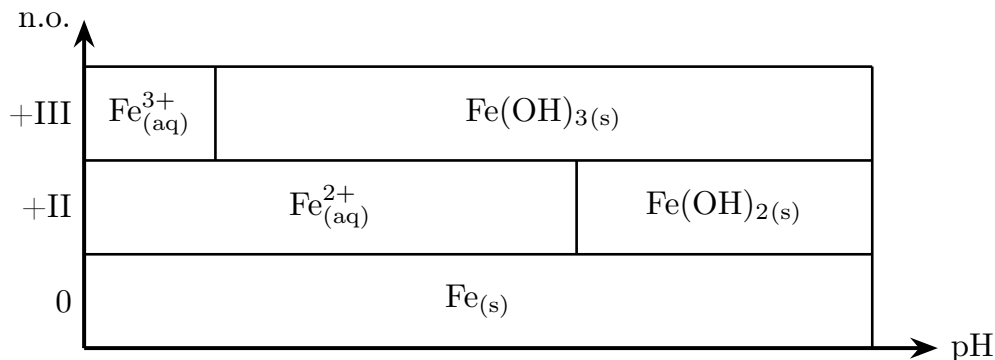


$\Leftrightarrow$



couple $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$

3 Diagramme de situation :



Remarque TM7.1 : Solides hydroxydes

Écrire les réactions acide-base permet de se convaincre définitivement de qui est l'acide et qui est la base, mais en réalité il est évident qu'un composé susceptible de **céder un ion HO^-** est une **espèce basique** ; grâce à l'autoprotolyse de l'eau, la définition du chapitre 4 s'inverse entre donneur et receveur quand on change le composé de transfert (H^+ ou HO^-).

I/C Position des frontières**Important TM7.3 : Placer les frontières**

- 1 **Frontières horizontales** : comme elles séparent des couples rédox, on trouve la limite comme pour les diagrammes de prédominance rédox :

$$\boxed{E_{\text{front}} = E_{\text{lim}}}$$
 avec $\begin{cases} [\text{X}_{(\text{aq})}]_{\text{front}} = c_t \\ p\text{X}_{(\text{g}),\text{front}} = p_t \end{cases}$ convention de tracé à la frontière

- 2 **Frontières verticales** : comme elles séparent des couples acide-base de même nombre d'oxydation, on trouve les limites des diagrammes de prédominance ou d'existence :

◇ Si espèces dissoutes, $\boxed{\text{pH}_{\text{front}} = \text{p}K_A}$; ◇ Si précipité, pH_{front} dépend de $\text{p}K_s$ et de $c_t|p_t$.

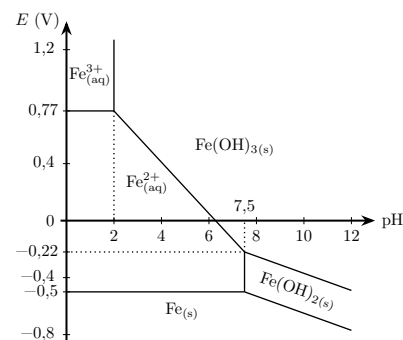
- 3 **Frontières inclinées** : on exprime $E(\text{Ox}/\text{Red})$ en fonction du pH pour trouver la pente.

Application TM7.3 : Placement des frontières du fer

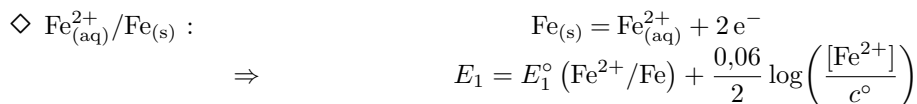
On rappelle ci-contre le diagramme du fer. On donne de plus

- ◇ $E_1^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44 \text{ V}$; $E_2^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;
 ◇ $\text{p}K_{s,2} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$ et $\text{p}K_{s,3} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$;
 ◇ Convention de tracé $c_t = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Déterminer la position des frontières horizontales et verticales, puis les pentes des frontières inclinées.

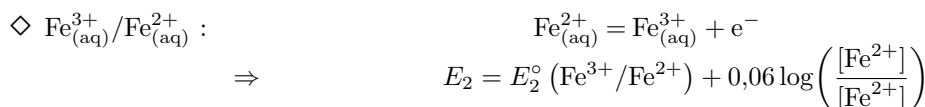


- 1 **Frontières horizontales** : ce sont celles des couples $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.



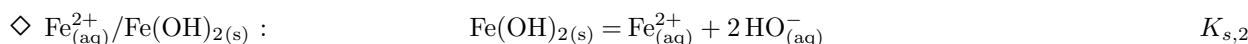
$$[\text{X}_{(\text{aq})}]_{\text{front}} = c_t \Rightarrow E_{1,\text{front}} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{c_t}{c^\circ}\right)$$

$$c_t = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow \underline{E_{1,\text{front}} = -0,5 \text{ V}}$$



$$[\text{X}_{(\text{aq})}]_{\text{front}} = c_t \Rightarrow \underline{E_{2,\text{front}} = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}}$$

- 2 **Frontières verticales** : Ce sont les frontières des couples acide-base déterminés plus tôt :

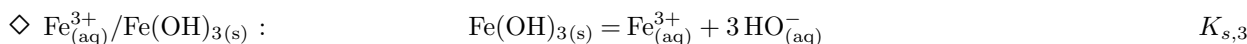


$$\text{Condition précipité : } K_{s,2} = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{front}}^2 [\text{Fe}^{2+}]_{\text{front}}}{c^\circ{}^3}$$

$$\Leftrightarrow \text{p}K_{s,2} = 2\text{pOH}_{\text{front}} - \log\left(\frac{c_t}{c^\circ}\right)$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_e - \text{pH} : \Leftrightarrow \boxed{\text{pH}_{\text{front}} = \text{p}K_e - \frac{1}{2}\text{p}K_{s,2} - \frac{1}{2}\log\left(\frac{c_t}{c^\circ}\right)}$$

$$\Leftrightarrow \underline{\text{pH}_{\text{front}} = 7,5}$$



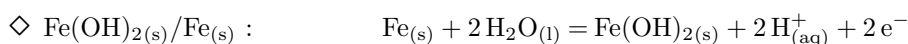
$$\text{Condition précipité :} \quad K_{s,3} = \frac{[\text{HO}^{-}]_{\text{front}}^3 [\text{Fe}^{3+}]_{\text{front}}}{c^{\circ 4}}$$

$$\Leftrightarrow \text{p}K_{s,3} = 3\text{pOH}_{\text{front}} - \log\left(\frac{c_t}{c^{\circ}}\right)$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_e - \text{pH} : \quad \Leftrightarrow \boxed{\text{pH}_{\text{front}} = \text{p}K_e - \frac{1}{3}\text{p}K_{s,3} - \frac{1}{3}\log\left(\frac{c_t}{c^{\circ}}\right)}$$

$$\Leftrightarrow \underline{\text{pH}_{\text{front}} = 2,0}$$

3 **Frontières inclinées** : on étudie la **pente** des équilibres restants :



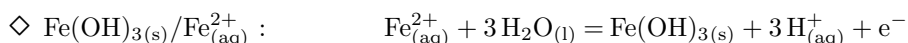
$$E_{\text{front}} = E^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^{+}]^2}{c^{\circ 2}}\right)$$

$$\Leftrightarrow E_{\text{front}} = E^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{s})}) - 0,06\text{pH}$$



$$E_{\text{front}} = E^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{H}^{+}]}{c^{\circ}}\right)$$

$$\Leftrightarrow E_{\text{front}} = E^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}) - 0,06\text{pH}$$



$$E_{\text{front}} = E^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{H}^{+}]^3}{c_t c^{\circ 2}}\right)$$

$$\Leftrightarrow E_{\text{front}} = E^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) - 0,18\text{pH} - 0,06 \log\left(\frac{c_t}{c^{\circ}}\right)$$

II Utilisation des diagrammes $E - \text{pH}$

II/A Sens spontané de réaction

Important TM7.4 : Sens spontané de réaction

Comme dans le chapitre précédent, l'**oxydant le plus fort** réagit avec le **réducteur le plus fort** ; cependant, la force ne dépend plus uniquement de E° mais **dépend du potentiel total E** .

On le repère sur un diagramme $E - \text{pH}$ en regardant **quelles espèces ont des domaines disjoints**.

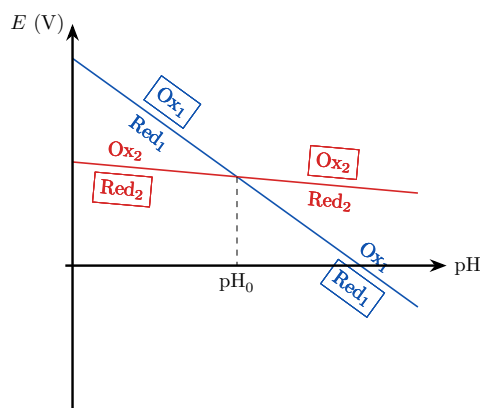


FIGURE TM7.3 – Sens spontané $E - \text{pH}$

II/B Stabilité d'une espèce dans l'eau

Le plus souvent, on s'intéresse au sens spontané de réaction d'une **espèce en contact avec l'eau**, par exemple pour conclure quant à la possibilité de rouille. On utilise pour ça la **superposition des diagrammes** :

♥ Propriété TM7.1 : Stabilité dans l'eau

À pH fixé, s'il existe un domaine de **potentiel commun** entre l'eau et l'espèce étudiée en superposant leurs diagrammes, alors l'espèce en question est **stable dans l'eau**.

Dans le cas du fer, seul le $\text{Fe}_{(s)}$ n'est pas stable dans l'eau, et pourra d'une part se transformer en $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ puis ultimement de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$: c'est de la rouille !

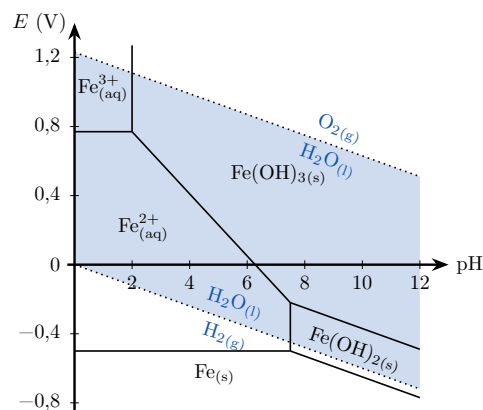


FIGURE TM7.4 – Stabilité du fer dans l'eau

! Attention TM7.1 : Stabilité et cinétique

Tous les chapitres étudiés ne portent que sur les **équilibres** chimiques. Mis à part le chapitre traitant spécifiquement de cinétique, toutes nos conclusions de sont que pour $t \rightarrow \infty$!

Ainsi, une espèce peut très bien être instable dans l'eau et avoir une réaction totale avec elle tout en n'étant que **très lentement rongée** par elle. C'est notamment ce qu'on étudie dans la science de la corrosion.

II/C Cas particuliers des dismutations

Exemple TM7.2 : Dis- et médiamutation de l'iode

Sans prendre en compte les dismutation et médiamutation, le diagramme de l'iode aurait l'allure suivante :

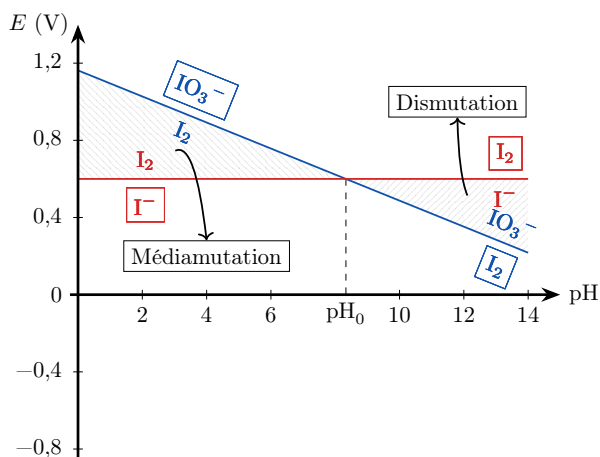


FIGURE TM7.5 – Iode sans dismutation.

On remarque ainsi qu'à partir de $\text{pH} \gtrsim 8$, le diiode réagit sur lui-même pour former I^- et IO_3^- .

Pour $\text{pH} \gtrsim 8$, le diiode réagit sur lui-même pour former I^- et IO_3^- ; il reste le couple IO_3^-/I^- :

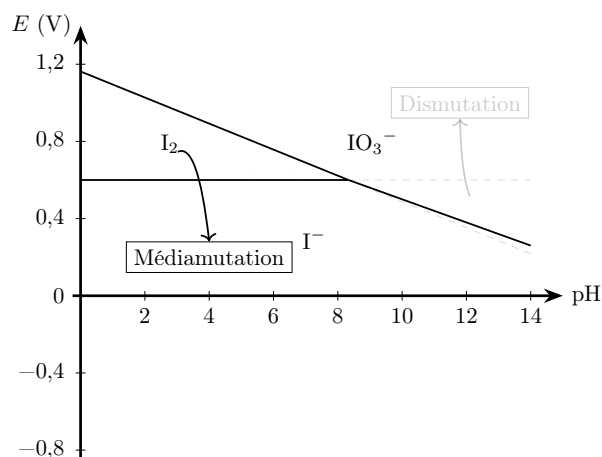


FIGURE TM7.6 – Iode avec dismutation.

Ainsi, les dismutation et médiamutation sont facilement remarquées sur des diagrammes $E - \text{pH}$.

💡 Interprétation TM7.1 : Repérer une dismutation sur un diagramme

- ◇ Disparition d'une frontière $\equiv$ dismutation ;
- ◇ Domaine en triangle $\equiv$ médiamutation.